

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

YASUTOMI, Yasuo  
Chuo Building  
4-20, Nishinakajima 5-chome  
Yodogawa-ku  
Osaka-shi  
Osaka 532-0011  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 29 November 2000 (29.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference R429.MS-155	
International application No. PCT/JP99/05556	International filing date (day/month/year) 08 October 1999 (08.10.99)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

## Name and Address

1) YASUTOMI, Yasuo  
2) FURUTANI, Shinya  
3) MURAKAMI, Kanako  
Recruit Shin Osaka Bldg. 4F  
14-22, Nishinakajima 5-chome  
Yodogawa-ku  
Osaka-shi, Osaka 532-0011  
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

06-6300-3556

Facsimile No.

06-6300-3557

Teleprinter No.

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

## Name and Address

Chuo Building  
4-20, Nishinakajima 5-chome  
Yodogawa-ku  
Osaka-shi, Osaka 532-0011  
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

06-6300-3556

Facsimile No.

06-6300-3557

Teleprinter No.

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned  
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned  
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Y. KUWAHARA

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION  
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 13 April 2000 (13.04.00)	
International application No.: PCT/JP99/05556	Applicant's or agent's file reference: R429.MS-155
International filing date: 08 October 1999 (08.10.99)	Priority date: 08 October 1998 (08.10.98)
Applicant: NAKAGAWA, Yoshiki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:  
03 March 2000 (03.03.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

EP



PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 R429. 書類記号 MS-155	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP99/05556	国際出願日 (日.月.年) 08.10.99	優先日 (日.月.年) 08.10.98	
出願人(氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/00、C08F299/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/00-8/46、C08F299/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 789036, A2 (Kaneka Corporation), 13.08.1997 (13.08.97), 第7頁第8行-第33行, 第15頁第27行-第29行 & JP, 9-272714, A	1-3, 6-18, 26-28
X	JP, 1-11102, A (鐘淵化学工業株式会社), 13.1月. 1989 (13.01.89), 特許請求の範囲請求項1 (ファミリーなし)	1-3, 7-10, 26-28
X	JP, 1-247403, A (日本触媒化学工業株式会社), 3.10月. 1989 (03.10.89), 特許請求の範囲請求項1 (ファミリーなし)	1-3, 7-10, 26-28

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.01.00

国際調査報告の発送日

18.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6827

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

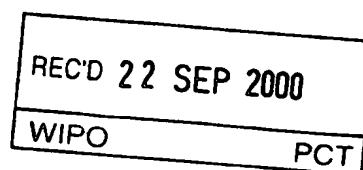


特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 R429. MS-155	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP99/05556	国際出願日 (日.月.年) 08.10.99	優先日 (日.月.年) 08.10.98	
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> C08F 8/00, C08F 299/00			
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。  <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。  I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 03.03.00	国際予備審査報告を作成した日 08.09.00		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)  佐藤 邦彦	4 J	8 2 1 5
電話番号 03-3581-1101 内線 6827			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	4-5、29-31	有
	請求の範囲	1-3、6-28	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	4-5、29-31	有
	請求の範囲	1-3、6-28	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-31	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

刊行物1: EP, 789036, A2 (Kaneka Corporation), 13.08.1997 (13.08.97), 第7頁第8行-第33行, 第15頁第27行-第29行 & JP, 9-272714, A

刊行物2: JP, 1-11102, A (鐘淵化学工業株式会社), 13.1月.1989 (13.01.89), 特許請求の範囲請求項1 (ファミリーなし)

刊行物3: JP, 1-247403, A (日本触媒化学工業株式会社), 3.10月.1989 (03.10.89), 特許請求の範囲請求項1 (ファミリーなし)

(請求項1-3、6-9、16-18について)

請求項1に係る発明は、化学式(1)で表される基を、高分子分子鎖末端に有するビニル系重合体である。

これに対して、刊行物1には、(メタ)アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基の存在下に反応させる方法が記載されており、請求項1に係る発明の化学式(1)で表される基は、この場合を包含している。

請求項2、3、6-9、16-18に係る発明についても、同じ理由で、刊行物1に記載された発明を包含している。

また、刊行物2には、特定のアルケニル基を末端に有するポリイソブチレンが記載されている。請求項1-3、7に係る発明の化学式(1)で表される基は、この場合を包含している。

また、刊行物3には、式(I)-(III)で表される開始剤に(メタ)アクリル酸エステル類が重合した、 $\alpha$ 、 $\omega$ -末端アリル基を有する重合体(A)が記載されている。請求項1-3、6-9、16-18に係る発明の化学式(1)で表される基は、この場合を包含している。

(請求項10について)

請求項10に係る発明は、主鎖がスチレン系重合体であるが、刊行物1、2、3に記載された発明でも、スチレン系モノマーを共重合させることが記載されているから、スチレン系重合体を主鎖としているといえる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

## 第 V 欄の続き

(請求項 11-15、19-25 について)

請求項 11-15、19-25 に係る発明は、製法により重合体を限定しているが、重合体自体としては、刊行物 1、2、3 記載された発明と差異はない。

(請求項 26-28 について)

請求項 26-28 に係る発明は、硬化性組成物の発明であるが、刊行物 1、2 に記載された発明でも、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、これを主剤とする硬化性組成物とすることができるから、両者に差異はない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R429.MS-155	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/05556	International filing date (day/month/year) 08 October 1999 (08.10.99)	Priority date (day/month/year) 08 October 1998 (08.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 8/00, 299/00		
Applicant KANEKA CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report  II <input type="checkbox"/> Priority  III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability  IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention  V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement  VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited  VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application  VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 03 March 2000 (03.03.00)	Date of completion of this report 08 September 2000 (08.09.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05556

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05556

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	4-5,29-31	YES
	Claims	1-3,6-28	NO
Inventive step (IS)	Claims	4-5,29-31	YES
	Claims	1-3,6-28	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-31	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

Document 1: EP, 789036, A2 (Kaneka Corporation), 13 August, 1997 (13.08.97); page 7, lines 8-33; page 15, lines 27-29; & JP, 9-272714, A

Document 2: JP, 1-11102, A (Kaneka Corporation), 13 January, 1989 (13.01.89); claim 1; (Family: none)

Document 3: JP, 1-247403, A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 3 October, 1989 (03.10.89); claim 1; (Family: none)

(Concerning claims 1-3, 6-9, 16-18)

The invention of claim 1 is a vinyl polymer that has the group represented by chemical formula (1) at the end of the molecular chain of the macromolecule.

In comparison with this, document 1 discloses a method in which an oxyhalide containing an alkenyl group such as (meth)acrylic acid chloride is reacted under the presence of a base such as pyridine; the group represented by chemical formula (1) for the invention of claim 1 encompasses this case.

For the same reason, the inventions of claims 2, 3, 6-9 and 16-18 are also considered to include the invention disclosed in document 1.

Moreover, document 2 discloses a polyisobutylene that has a specific alkenyl group at its end; the group represented by chemical formula (1) for the inventions of claims 1-3 and 7 encompasses this case.

Moreover, document 3 discloses a polymer (A) having an  $\alpha,\omega$ -terminal allyl group, where said polymer is made by polymerizing a (meth)acrylate using one of the initiators represented by formulae (I)-(III); the group represented by chemical formula (1) for the inventions of claims 1-3, 6-9 and 16-18 encompasses this case.

(Concerning claim 10)

The invention of claim 10 has a styrene polymer as its principal chain. However, with the inventions disclosed in documents 1-3 as well, copolymerization of a styrene monomer is carried out, and so it can be said that these inventions also have a styrene polymer as their principal chain.

(Concerning claims 11- 15, 19-25)

The inventions of claims 11- 15 and 19-25 place restrictions on the polymers in terms of the manufacturing method. However, the polymers themselves are no different to the inventions disclosed in documents 1-3.

(Concerning claims 26-28)


The inventions of claims 26-28 are curable compositions. However, with the inventions disclosed in documents 1 and 2 as well, the (meth)acrylic polymer having an alkenyl group at its end can be used as the principal component of a curable composition, and so it is considered that there is no difference between the inventions of claims 26-28 and the inventions disclosed in documents 1 and 2.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類7</b> C08F 8/00, 299/00	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> WO00/20468  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年4月13日(13.04.00)	
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/05556 <b>(22) 国際出願日</b> 1999年10月8日(08.10.99)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平10/285796 1998年10月8日(08.10.98) JP 特願平10/292675 1998年10月15日(15.10.98) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 中川佳樹(NAKAGAWA, Yoshiki)[JP/JP] 北野健一(KITANO, Kenichi)[JP/JP] 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2番80号 鐘淵化学工業株式会社 機能性材料RDセンター 神戸研究所内 Hyogo, (JP) <b>(74) 代理人</b> 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4F Osaka, (JP)		<b>(81) 指定国</b> CA, CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書  	
<b>(54) Title: POLYMERS AND CURABLE COMPOSITIONS</b>  <b>(54) 発明の名称</b> 重合体及び硬化性組成物  <b>(57) Abstract</b> Vinyl polymers containing reactive functional group(s) at a high ratio at a molecular chain end and curable compositions with the use of the same. Vinyl polymers having at least one group represented by general formula (1) at the molecular chain end per molecule; and curable compositions containing these vinyl polymers. In said formula, $-Z-R-CR^1=CR^2R^3$ , Z represents oxygen, sulfur, NR' (wherein R' represents monovalent $C_{1-20}$ hydrocarbyl) or a divalent organic $C_{1-20}$ group; R represents carbonyl, a direct bond or a divalent organic $C_{1-20}$ group; R <sup>1</sup> and R <sup>2</sup> are the same or different and each represents hydrogen or a monovalent organic $C_{1-20}$ group; and R <sup>3</sup> represents a monovalent organic $C_{1-20}$ group.			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/00, C08F299/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/00-8/46, C08F299/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 789036, A2 (Kaneka Corporation), 13 August, 1997 (13.08.97), page 7, lines 8 to 33; page 15, lines 27 to 29 & JP, 9-272714, A	1-3, 6-18, 26-28
X	JP, 1-11102, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 13 January, 1989 (13.01.89), Claims, Claim 1 (Family: none)	1-3, 7-10, 26-28
X	JP, 1-247403, A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 03 October, 1989 (03.10.89), Claims, Claim 1 (Family: none)	1-3, 7-10, 26-28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 January, 1999 (05.01.99)

Date of mailing of the international search report  
18 January, 2000 (18.01.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

202

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



P.B.5818 - Patentlaan 2  
2280 HV Rijswijk (ZH)  
☎ +31 70 340 2040  
TX 31651 epo nl  
FAX +31 70 340 3016

Europäisches  
Patentamt

Zweigstelle  
in Den Haag  
Recherchen-  
abteilung

European  
Patent Office

Branch at  
The Hague  
Search  
division

Offic européen  
des brevets

Département à  
La Haye  
Division de la  
recherche

Hubert, Philippe  
Cabinet Beau de Loménie  
158, rue de l'Université  
75340 Paris Cédex 07  
FRANCE

Datum/Date

14.03.03

Zeichen/Ref./Réf.

VT H23460-77

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°.

99969960.6-2109-JP9905556

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire

KANEKA CORPORATION

## COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

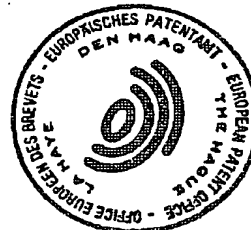
ORDRE REÇU

14.03.03 03044

Cabinet Beau de Loménie

## REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
A,D	DATABASE WPI Section Ch, Week 199435 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1994-283372 XP002231508 & JP 06 211922 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 2 August 1994 (1994-08-02) * abstract *		C08F8/00 C08F299/00
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199507 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1995-048868 XP002231414 & JP 06 329720 A (KAO CORP), 29 November 1994 (1994-11-29) * abstract *	1-31	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
			C08F
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
Place of search MUNICH		Date of completion of the search 18 February 2003	Examiner Iraegui Retolaza, E
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons ..... & : member of the same patent family, corresponding document	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT  
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 99 96 9960

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

18-02-2003

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 6211922	A	02-08-1994	NONE	
JP 6329720	A	29-11-1994	NONE	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

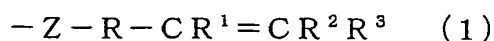


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C08F 8/00, 299/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/20468</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月13日(13.04.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05556</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月8日(08.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/285796 1998年10月8日(08.10.98) JP 特願平10/292675 1998年10月15日(15.10.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中川佳樹(NAKAGAWA, Yoshiki)[JP/JP] 北野健一(KITANO, Kenichi)[JP/JP] 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2番80号 鐘淵化学工業株式会社 機能性材料RDセンター 神戸研究所内 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4F Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: POLYMERS AND CURABLE COMPOSITIONS</p> <p>(54)発明の名称 重合体及び硬化性組成物</p> <p>(57) Abstract Vinyl polymers containing reactive functional group(s) at a high ratio at a molecular chain end and curable compositions with the use of the same. Vinyl polymers having at least one group represented by general formula (1) at the molecular chain end per molecule; and curable compositions containing these vinyl polymers. In said formula, <math>-Z-R-CR^1=CR^2R^3</math>, Z represents oxygen, sulfur, NR' (wherein R' represents monovalent C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl) or a divalent organic C<sub>1-20</sub> group; R represents carbonyl, a direct bond or a divalent organic C<sub>1-20</sub> group; R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are the same or different and each represents hydrogen or a monovalent organic C<sub>1-20</sub> group; and R<sup>3</sup> represents a monovalent organic C<sub>1-20</sub> group.</p>		

分子鎖末端に反応性官能基を高い比率で有するビニル系重合体を提供すると共に、それらを用いた硬化性組成物を提供する。

### 一般式 (1)



{式中、Zは、酸素原子、硫黄原子、NR' 基 (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基である) 又は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。Rは、カルボニル基、直接結合、又は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数1～20の1価の有機基を表す。}

で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子鎖末端に有するビニル系重合体。また、上記ビニル系重合体を含有する硬化性組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL スロヴァキア
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴェトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノールウェー	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

## 明 細 書

## 重合体及び硬化性組成物

## 5 技術分野

本発明は、末端に反応性官能基を有するビニル系重合体、及び該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

## 背景技術

- 10 分子鎖の末端にアルケニル基を有する重合体は、そのもの単独、又は、ヒドロシリル基含有化合物等の硬化剤を用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性の優れた硬化物を与えることが知られている。そのような重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、
- 15 ン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン系重合体等が例示され、主鎖骨格の特性に応じて様々な用途に用いられている。

- ビニル系重合体は、高い耐候性や耐熱性、耐油性、透明性等、上記の各種重合
- 20 体では得られない特性を有しており、アルケニル基を側鎖に有するものは高耐候性塗料としての利用が提案されている（例えば、特開平3-277645号公報、特開平7-70399号公報）。

しかし、アルケニル基を末端に有するビニル系重合体は製造が困難であり、ほとんど実用化されていない。

- 25 特開平1-247403号公報には、アルケニル基を有するジチオカーバメート、又は、ジアリルジスルフィドを連鎖移動剤として用いることによる、両末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

また、特開平6-211922号公報には、水酸基含有ポリスルフィド、又は、アルコール系化合物を連鎖移動剤として末端に水酸基を有するアクリル系重合体

を製造し、更に、水酸基の反応性を利用することによる、末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

一方、ゴム弾性体を与え得る硬化性組成物は接着剤、シール材、緩衝材等として広く利用されている。これらを硬化手段から分類すると、密封下では安定であるが大気中においては湿分の作用で室温で硬化してゴム弾性体となるいわゆる湿気硬化性組成物と、ヒドロシリル化反応などを利用して加熱により架橋反応がおこるものに大別される。

しかし、上述した方法においては、重合体の末端にアルケニル基を確実に導入することは難しい。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）は通常、2以上と広く、従って、粘度が高いという問題があった。粘度が高いと、例えば、シーリング材や接着剤として利用する際に、施工時のハンドリングが困難になったり、補強のための充填材を多量に配合できないといった問題が生じる。

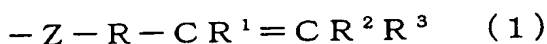
さらに、ラジカル重合活性のある（メタ）アクリロイル基を、ラジカル重合により重合されるビニル系重合体に導入することは容易ではなかった。特にオリゴマーの末端に（メタ）アクリロイル基が導入された化合物はほとんど合成されていない。

光硬化性組成物においては、多くの場合、（メタ）アクリロイル基を持つ低分子量の化合物が用いられる。この場合、硬化中及び硬化後において、低沸点の未反応化合物が揮発することによる臭気が大きな問題となっている。これを回避するために（メタ）アクリロイル基を持つオリゴマーが用いられる。しかし、このようなオリゴマーは、主に合成上の問題から、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系などに限定され、しかも、分子量の大きなオリゴマーはあまりない。その結果として、それらの硬化物は比較的固い硬化物になりがちであり、良好なゴム弾性を持つものは得られない。

本発明は、上記現状に鑑み、分子鎖末端に反応性官能基を高い比率で有するビニル系重合体を提供すると共に、それらを用いた硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

## 発明の要約

すなわち本発明は、一般式 (1)



- {式中、Zは、酸素原子、硫黄原子、NR'基(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基である。)又は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。Rはカルボニル基、直接結合、又は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数1～20の1価の有機基を表す。}

- で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子鎖末端に有するビニル系重合体である。

また本発明は、上記ビニル系重合体を含有する硬化性組成物でもある。

以下に本発明を詳述する。

## 発明の詳細な開示

- 本明細書においては、この一般式 (1) で表わされる基を、1分子あたり少なくとも1個、分子鎖末端に有するビニル系重合体を「重合体 (I)」と表わすことがある。また、「有機基」としては特に限定されないが、炭素原子、水素原子、及び0～2個の酸素原子から構成されるものが好ましく、より好ましくは炭化水素基である。

- まず、以下に重合体 (I) について説明する。

## &lt;&lt;重合体 (I)&gt;&gt;

## &lt;一般式 (1) で表わされる基の説明&gt;

以下に、上記一般式 (1) で表わされる基について説明する。

- 一般式 (1) 中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。

このような炭素数1～20の1価の有機基を具体的に例示すると、 $-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)_2$ 、 $-C(CH_3)_2-(CH_2)_n-C$

$H_3$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_5(CH_3)$ 、 $-C_6H_5(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5(CH_3)$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5(CH_3)_2$

( $n$ は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)等が挙げられる。このうち  
5 好ましいものは、水素原子、メチル基及びエチル基であり、より好ましくは水素原子及びメチル基であり、特に好ましくは水素原子である。

一般式(1)中、 $R^3$ は、炭素数1~20の1価の有機基を表す。 $R^3$ を表す炭素数1~20の1価の有機基としては、上述した炭素1~20の1価の有機基のほか、不飽和基を有する有機基であってもよいし、芳香環を有する有機基であってもよい。好ましくは、重合体(I)を硬化性組成物とした時に、一般式(1)  
10 で表される基が光二量化反応や、重合反応などにより効率よく架橋反応をおこすことができるような有機基である。

このような観点から、 $R^3$ は、アリール基又はビニル基であることが好ましい。なお、本明細書中、 $R^3$ がアリール基である場合、一般式(1)で表される基を  
15 便宜上、桂皮酸系基と呼ぶことがある。また、 $R^3$ がビニル基である場合、一般式(1)で表される基を便宜上、共役ジエン系基と呼ぶことがある。

上記アリール基は、置換基を有していてもよい。このような置換又は無置換のアリール基として具体的には、フェニル基、ビフェニル基又はナフチル基であり、これは、1~3個のC1~C4-アルキル基、C1~C4-アルコキシ基、ヒドロキシ  
20 ル基、フェノキシ基、アミノ基(C1~C4-アルキル基で、モノ又はジ置換されていてよい)、ハロゲン原子、ニトロ基又はメチレンジオキシ基等で置換されていてよく、その際、置換基は同じ又は異なっていてよい。

アリール基としては特に限定はされないが、次のものを挙げることができる。フェニル、*o*-、*m*-又は*p*-トリル、*o*-、*m*-又は*p*-エチルフェニル、*o*-、*m*-又は*p*-プロピルフェニル、*m*-又は*p*-クミル、*o*-、*m*-又は*p*-ブチルフェニル、*m*-又は*p*-イソブチルフェニル、*m*-又は*p*-*s*-ブチルフェニル、*m*-又は*p*-*t*-ブチルフェニル、2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-又は3,5-ジメチルフェニル、メシチル、*o*-、*m*-又は  
25 *p*-メトキシフェニル、*o*-、*m*-又は*p*-エトキシフェニル、*o*-、*m*-又は

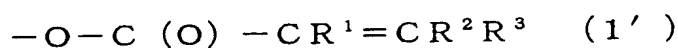
p-プロポキシフェニル、m-又はp-イソプロポキシフェニル、o-m-又はp-ブトキシフェニル、m-又はp-イソブトキシフェニル、m-又はp-s-ブトキシフェニル、m-又はp-t-ブトキシフェニル、2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-又は3, 5-ジメトキシフェニル、o-, m-又はp-ヒドロキシフェニル、2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-又は3, 5-ジヒドロキシフェニル、3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル、m-又はp-フェノキシフェニル、o-, m-又はp-アミノフェニル、o-, m-又はp-(N-メチルアミノ)フェニル、o-, m-又はp-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル、o-, m-又はp-フルオルフェニル、o-, m-又はp-クロルフェニル、2, 4-ジクロルフェニル、o-, m-又はp-ブロムフェニル、o-, m-又はp-ニトロフェニル、2, 3-又は3, 4-メチレンジオキシフェニル、2-, 3-又は4-ビフェニル及び $\alpha$ -又は $\beta$ -ナフチル等である。中でもフェニル基が好ましい。

$R^3$ がビニル基の場合、ビニル基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ に関して上述したような炭素数1~20の1価の有機基を挙げることができる。 $R^3$ を表す置換又は無置換のビニル基として好ましいのは、無置換のビニル基、あるいは、メチル基を又はエチル基を置換基として有するビニル基である。特に好ましくは $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ で表される置換ビニル基である。

一般式(1)中のZは、酸素原子、硫黄原子、 $\text{NR}'$ 基( $R'$ は炭素数1~20の1価の有機基を表す)又は、炭素数1~20の2価の有機基を表す。中でも酸素原子が好ましい。

また、一般式(1)中のRは、カルボニル基、直接結合、又は、炭素数1~20の2価の有機基を表す。中でも、カルボニル基が好ましい。

従って、一般式(1)は、下記一般式(1')で表されるものが好ましい。



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は上述したものと同様である。

一般式(1)で表される基は、重合体(I)の1分子中に平均して1個未満であると十分な硬化物を得ることができない。十分な硬化物を得るためには、一般

式(1)で表される基は、1分子中に平均して1.1個～5個有するものが好ましく、平均して1.2個～4個有するものがより好ましい。

<重合体(I)の主鎖>

- 5 重合体(I)の主鎖を形成するモノマーとしては特に限定されず、各種のものを  
用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリ  
ル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、  
(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)ア  
クリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリ  
10 ル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸  
シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n  
-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノ  
ニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)ア  
クリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、  
15 (メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブ  
チル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-  
ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリ  
シジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシ  
プロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加  
20 物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-  
トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチ  
ル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエ  
チル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パー  
フルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)ア  
25 クリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)ア  
クリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフ  
ルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチ  
ル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチル  
スチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノ



マー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。共重合する際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でも構わない。

これらのモノマーのなかでも、生成物の物性等から、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、スチレン系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステル系モノマー及びメタクリル酸エステル系モノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を表す。

重合体（I）の分子量分布、すなわち重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は狭いことが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.

3以下である。分子量分布の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムやTHFを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

- 5 重合体(I)の分子量については特に制限はないが、500~100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる場合がある。

#### 10 <重合>

本発明のビニル系重合体(I)を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な

- 15 「制御ラジカル重合法」に分類できる。

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなると

20 いう問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することにより

25 ほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フ

リーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い ( $M_w/M_n$  が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。

15 本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュ  
20 ルズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

25 「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の

製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Mat y j a s z e w s k i ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614  
5 頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28  
巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866  
頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいは Saw  
a m o t o ら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 199  
5年、28巻、1721頁などが挙げられる。

本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、基  
10 本的には制御ラジカル重合が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジ  
カル重合が好ましく、特に原子移動ラジカル重合法が好ましい。

まず、制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明  
する。連鎖移動剤 (テロマー) を用いたラジカル重合としては、特に限定されな  
いが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次  
15 の2つの方法が例示される。

特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖  
移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271  
306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示  
されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等  
20 を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

次に、リビングラジカル重合について説明する。

そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法につ  
いて説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル (=N-O·)  
をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、  
25 限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや  
2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシア  
ミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエ  
チル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリー  
ラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチルー

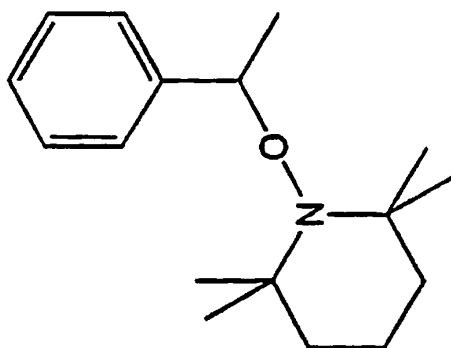
1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

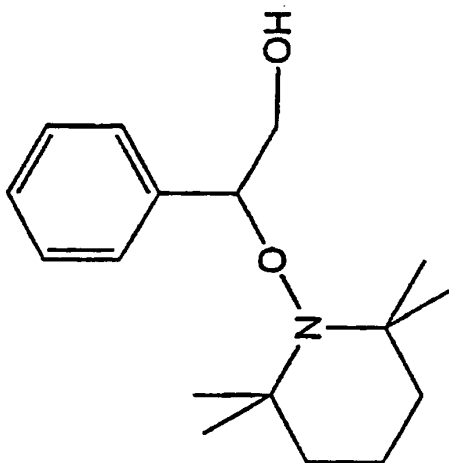
Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

5



10

15



20 アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体が得られる。

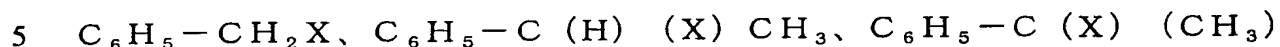
上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-

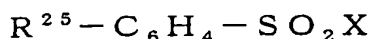
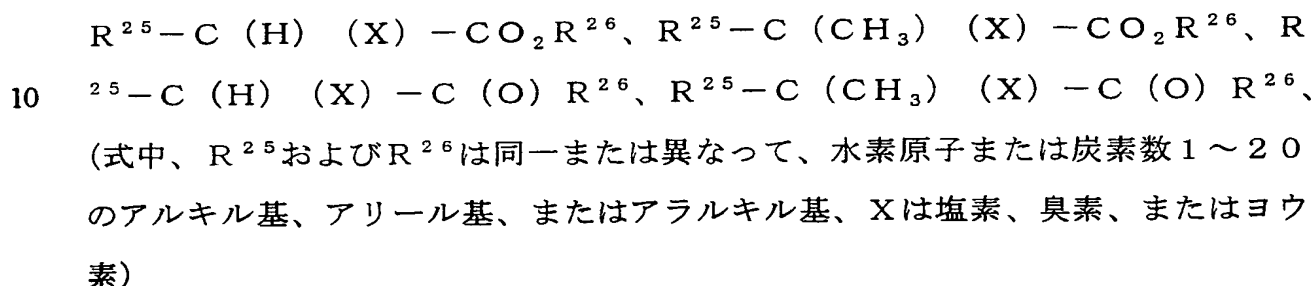
ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

具体的に例示するならば、



2

（ただし、上の化学式中、 $C_6H_5$ はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



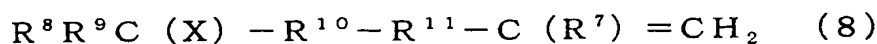
- 15 （上記の各式において、 $R^{25}$ は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）  
等が挙げられる。

リビングラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。

- 20 このような場合、一方の主鎖末端に当該官能基を、他方の主鎖末端にハロゲン基を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式

- 25 （8）に示す構造を有するものが例示される。

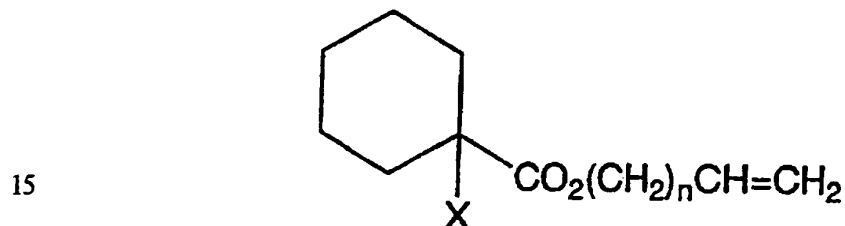
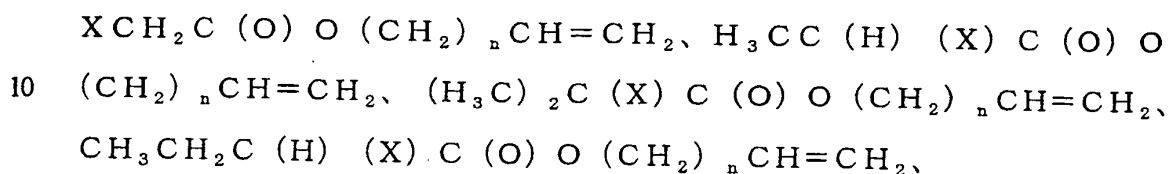


（式中、 $R^7$ は炭素数1～20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、 $R^8$ 、 $R^9$ は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 $R^{10}$ は、 $-C(O)O-$

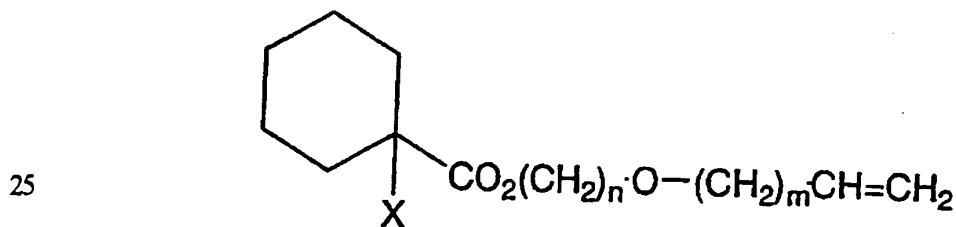
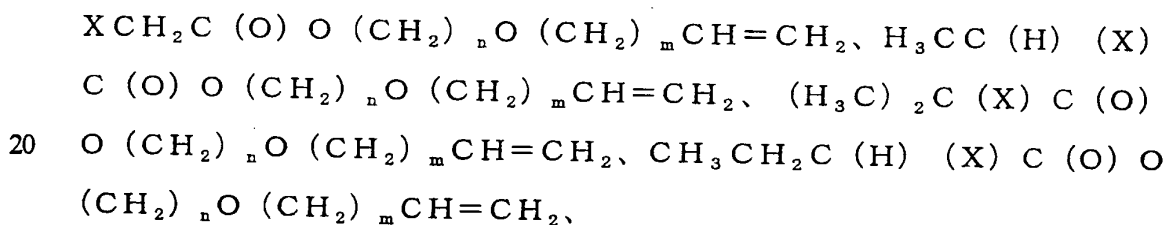
(エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$  (ケト基)、または *o*-, *m*-, *p*-フェニレン基、 $\text{R}^{11}$ は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基  $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 $\text{R}^8$ と $\text{R}^9$ は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

一般式(8)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



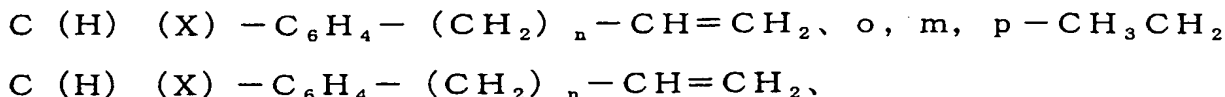
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、*n*は0~20の整数)



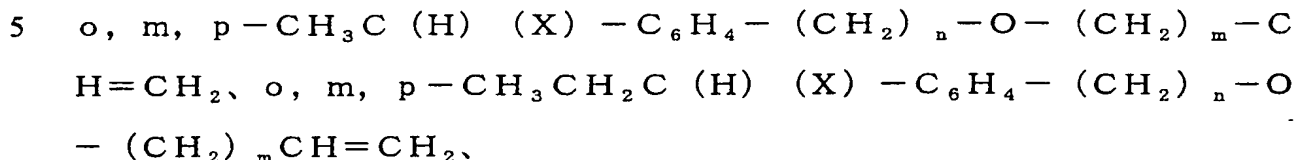
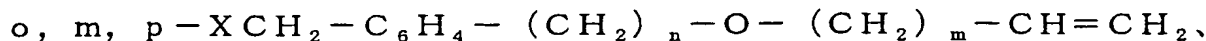
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、*n*は1~20の整数、*m*は0~20の整数)

*o*-, *m*-, *p*- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{CH}_3$

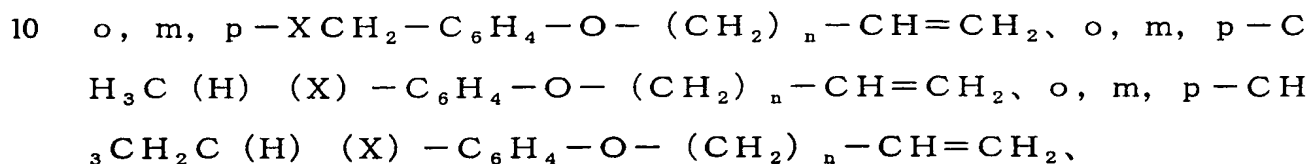




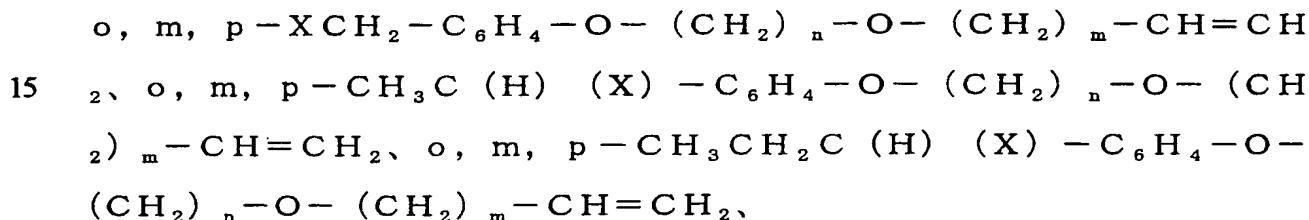
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

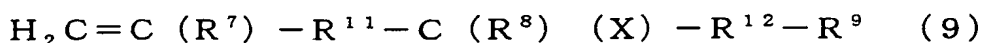


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

- 20 アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(9)で示される化合物が挙げられる。



(式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{11}$ 、Xは上記に同じ、 $\text{R}^{12}$ は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$

- 25 フェニレン基を表す)

$\text{R}^{11}$ は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 $\text{R}^{12}$ と

してC (O) O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R<sup>11</sup>が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R<sup>12</sup>としてはC (O) O基、C (O) 基、フェニレン基が好ましい。

一般式 (9) の化合物を具体的に例示するならば、

- 5 CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>X、CH<sub>2</sub>=C (CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>X、CH<sub>2</sub>=CHC (H) (X) CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=C (CH<sub>3</sub>) C (H) (X) CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHC (X) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>=CHC (H) (X) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>=CHC (H) (X) CH (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>=CHC (H) (X) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>=CHC (H) (X) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R、CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R、CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R、CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C (H) (X) -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C (H) (X) -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C (H) (X) -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、

- (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のア  
15 ルキル基、アリール基、アラルキル基)

等を挙げることができる。

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、  
o-, m-, p-CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X、o-, m-, p-CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X、

- 20 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)  
等である。

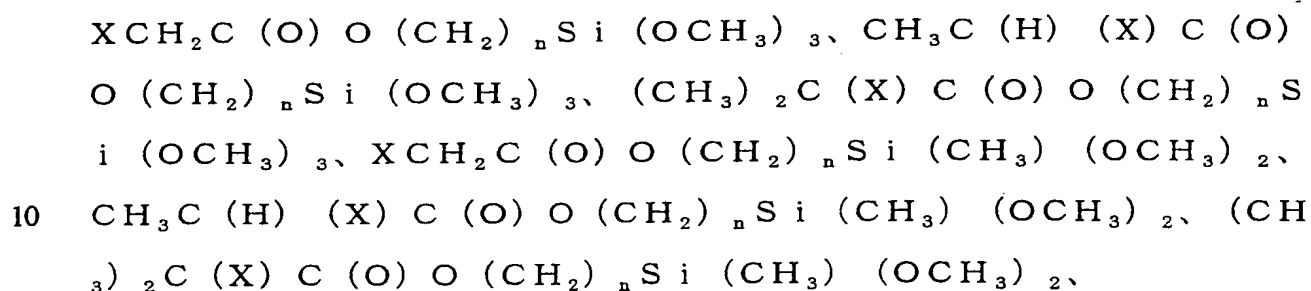
上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式 (10) に示す構造を有するものが例示される。

- 25 R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>C (X) -R<sup>10</sup>-R<sup>11</sup>-C (H) (R<sup>7</sup>) CH<sub>2</sub>-[Si (R<sup>13</sup>)<sub>2-b</sub>(Y)<sub>b</sub>O]<sub>m</sub>-Si (R<sup>14</sup>)<sub>3-a</sub>(Y)<sub>a</sub> (10)

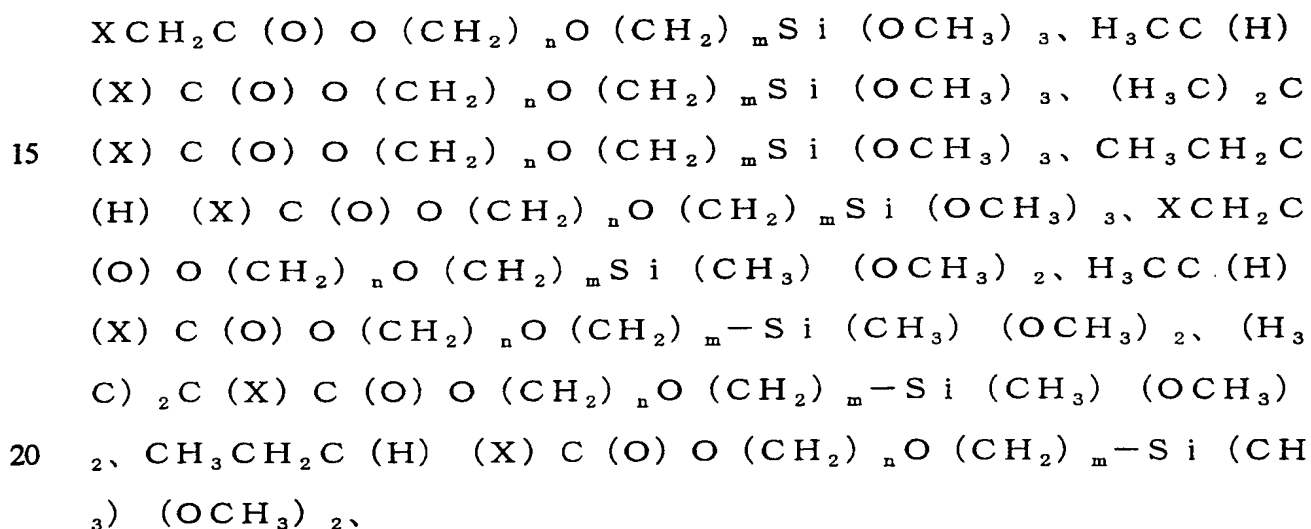
(式中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、Xは上記に同じ、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')<sub>3</sub>SiO- (R'は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示

し、 $R^{13}$ または $R^{14}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

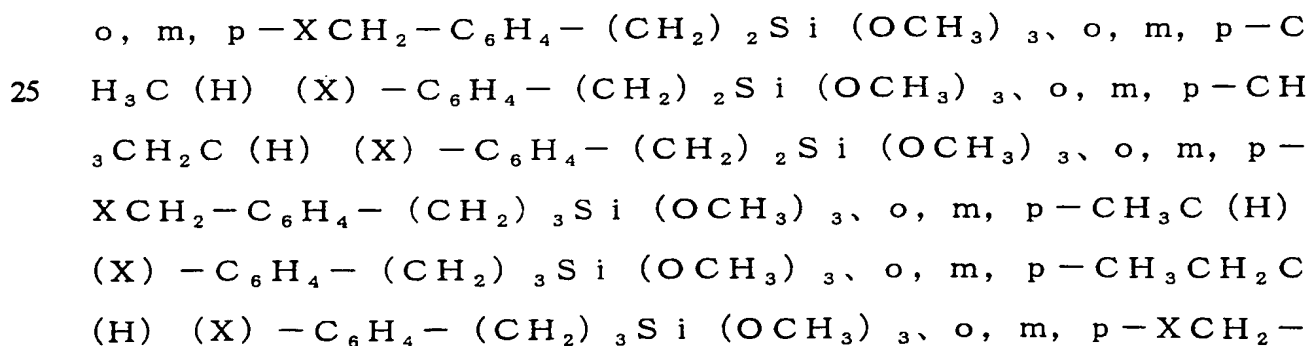
一般式(10)の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)



- $C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , o, m, p-X $CH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , o, m, p-X $CH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ,  
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)  
 等が挙げられる。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(11)で示される構造を有するものが例示される。

- 15  $(R^{14})_{3-a}(Y)_aSi-[OSi(R^{13})_{2-b}(Y)_b]_m-CH_2-C(H)(R^7)-R^{11}-C(R^8)(X)-R^{12}-R^9$  (11)  
 (式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

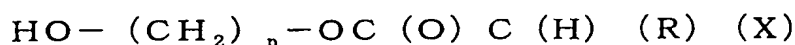
このような化合物を具体的に例示するならば、

- 20  $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-$   
 25

$C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$ 、  
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等が挙げられる。

- 5 上記ヒドロキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



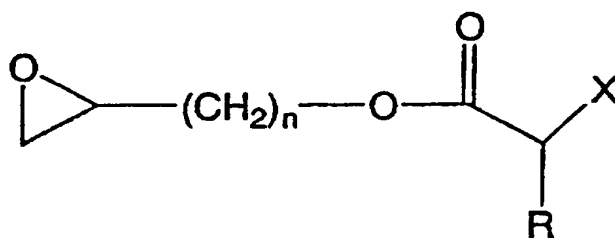
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

- 10 上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



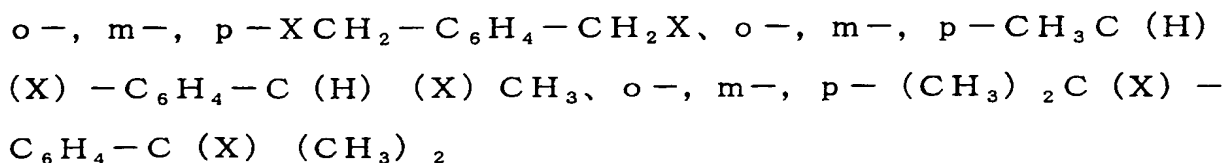
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

- 15 上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

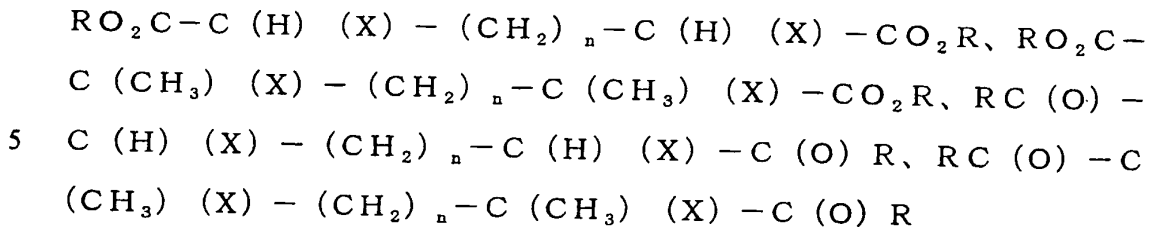


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

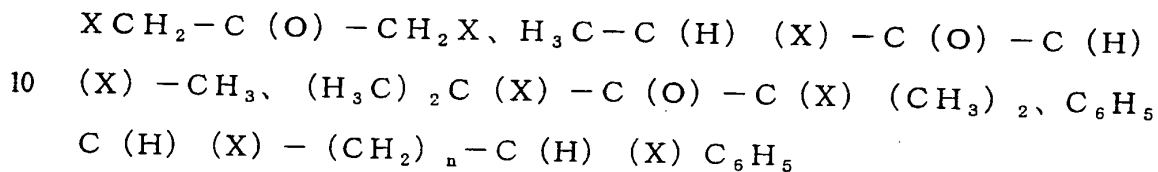
- 25 この重合法を用いてビニル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いると、生長末端を2つ有する重合体が得られる。それらの具体例としては、



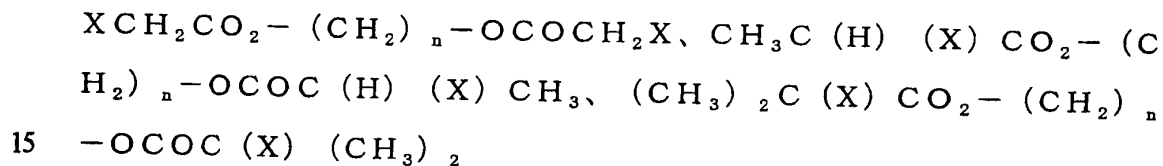
(ただし、上記式中、 $C_6H_4$ はフェニレン基を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)



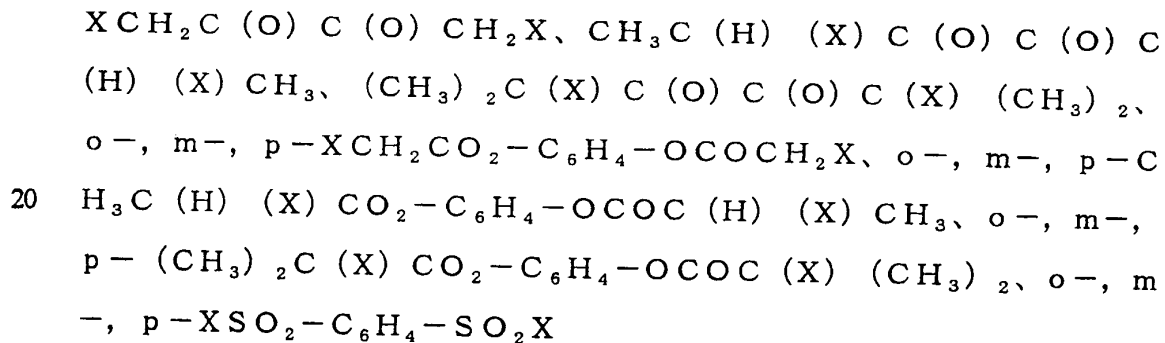
(上記式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。nは0～20の整数を表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を表す)



(上記式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す)



(上記式中、nは1～20の整数を表す)



(上記式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合

物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、  
1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、  
ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)  
アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムの  
5 トリストリフェニルホスフィン錯体( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ )も触媒として好  
適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミ  
ニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフ  
イン錯体( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、2価のニッケルのビストリフェニルホス  
フィン錯体( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、及び、2価のニッケルのビストリブチ  
10 ルホスフィン錯体( $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ )も、触媒として好適である。

この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既  
に例示したものをすべて好適に用いることができる。

上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。溶媒としては、  
例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒ  
15 ドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテ  
ル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水  
素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン  
系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチ  
ルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニト  
20 リル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢  
酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート  
等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合し  
て用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体 $\text{CO}_2$ を媒体  
とする系においても重合を行うことができる。

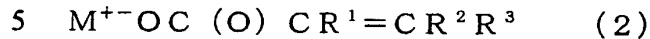
25 この重合は、限定はされないが、0～200℃の範囲で行うことができ、好ま  
しくは、室温～150℃の範囲である。

#### <重合体(I)の末端官能基の導入の概要>

以下に、重合体(I)の末端官能基の導入について説明する。

本発明において重合体の末端に一般式（１）で示される基を導入する方法としては、限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。

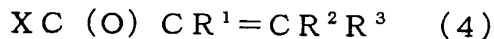
①分子鎖末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体の末端ハロゲン基を、一般式（２）



{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、上述したものと同一である。 $M^{+}$ は、アルカリ金属又は４級アンモニウムイオンを表す。}

で示される化合物で置換することによる方法。

②分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式（４）で示される化合物との反応による方法。



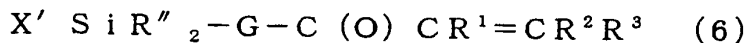
{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、上述したものと同一である。 $X$ は、塩素、臭素又は水酸基を表す。}

③分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させた後、未反応の残存イソシアネート基と、一般式（５）で示される化合物との反応による方法。



{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、上述したものと同一である。 $Q$ は、炭素数２～２０の２価の有機基を表す。}

④少なくとも一つの分子鎖末端にシラノール基を有するビニル系重合体（Ⅰ）に、一般式（６）で表わされるケイ素化合物を反応させる方法。



{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、上述したものと同一である。 $R''$ は、炭素数１～１４の炭化水素基又は炭素数１～１０のハロゲン化炭化水素基を表し、複数の $R''$ は同じでも異なってもよい。 $X'$ は加水分解性基を表す。 $G$ は、炭素数１～４のアルキレンオキシド基を表す。}

本明細書においては、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（ⅠⅠ）を、単に重合体（ⅠⅠ）で表すことがある。

以下にこれらの各方法について詳細に説明する。



<重合体 (I) の末端官能基の導入①>

上記①の方法について説明する。

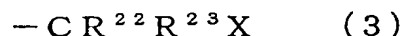
①分子鎖末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体の末端ハロゲン基を、一般式 (2)



{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、上述したものと同一である。 $M^+$ は、アルカリ金属又は4級アンモニウムイオンを表す。}

で示される化合物で置換することによる方法。

分子鎖末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体のハロゲン含有末端は、好ましくは、一般式 (3) で表わされる構造のものである。



(式中、 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合していた基を表す。 $X$ は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

一般式 (3) で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

一般式 (2) 中の $M^+$ はオキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属又は4級アンモニウムイオンを表す。アルカリ金属イオンとしては、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

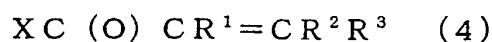
一般式 (2) のオキシアニオンの使用量は、一般式 (3) のハロゲン末端に対して、好ましくは1～5当量、更に好ましくは1.0～1.2当量である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテ

ル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル、等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0～150℃で、重合性の末端基を保持するために好ましくは100℃以下、更に好ましくは室温で行う。

5 <重合体(I)の末端官能基の導入②>

上記②の方法について説明する。

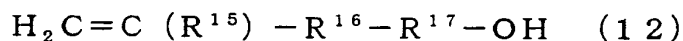
②分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式(4)で示される化合物との反応による方法。



- 10 {式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、上述したものと同一である。Xは、塩素、臭素又は水酸基を表す。}

分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤として  
15 ビニル系モノマーを重合する方法等により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、上述した水酸基を有する開始剤を用いる方法の他に、以下のような方法が例示される。

- (a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般  
20 式(12)等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



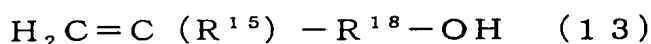
- (式中、 $R^{15}$ は炭素数1～20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、互いに同一であっても異なってもよい。 $R^{16}$ は $-C(O)O-$ (エステル基)、  
25 または $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表す。 $R^{17}$ は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 $R^{16}$ がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 $R^{16}$ がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応

させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

- (b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応  
5 の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

このような化合物としては特に限定されないが、一般式(13)に示される化合物等が挙げられる。

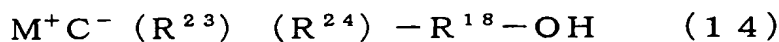


- 10 (式中、 $\text{R}^{15}$ は上述したものと同様である。 $\text{R}^{18}$ は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。)

上記一般式(13)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

- 15 (c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式(2)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

- (d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)で表される炭素-ハ  
20 ロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(14)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



- (式中、 $\text{R}^{18}$ は上述したものと同様である。 $\text{R}^{23}$ および $\text{R}^{24}$ はともにカルバニオン  
25  $\text{C}^-$ を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。 $\text{R}^{23}$ および $\text{R}^{24}$ の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (ケト基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (アミド基)、 $-\text{COSR}$ (チオエステル基)、 $-\text{CN}$ (ニトリル基)、 $-\text{NO}_2$ (ニトロ基)等が挙げられる。置換基Rは炭素数1～20のアル

キル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。 $R^{23}$ および $R^{24}$ としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。) )

- (e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)等で表される炭素—ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

- (f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)等で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(15)等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式(16)等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 $R^{18}$ および $M^+$ は上述したものと同様である。)

- 15  $HO-R^{18}-C(O)O^-M^+ \quad (16)$

(式中、 $R^{18}$ および $M^+$ は上述したものと同様である。)

本発明では(a)～(b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(b)の方法がさらに好ましい。

- 20 また(c)～(f)のような炭素—ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(f)の方法がさらに好ましい。

#### <重合体(I)の末端官能基の導入③>

上記③の方法について説明する。

- 25 ③分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させた後、未反応の残存イソシアネート基と、一般式(5)で示される化合物との反応による方法。



{式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、上述したものと同じである。Qは、炭素数2～20の2価の有機基を表す。}

一般式 (5) 中、Qとしては特に限定されないが、 $-(CH_2)_n-$  (nは、1  
 ~20の整数を表す。) ;  $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C$   
 $(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 、 $-C$   
 $H_2CH(CH_3)-$  ;  $-(CH_2)_n-O-$  (nは1~20の整数を表す。) ;  $-$   
 5  $CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-O-$ 、  
 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-O-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-O-$  ;  $-(CH$   
 $_2)_n-O-CH_2-$  (nは、1~19の整数を表す。) ;  $-CH(CH_3)-O-$   
 $CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-O-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-O-CH_2-$ 、  
 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-O-CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-O-CH$   
 10  $_2-$ 、 $-(CH_2)_2-OC(O)-$  ;  $-(CH_2)_n-OC(O)-(CH_2)_m-$   
 (m及びnは、同一又は異なって、0~19の整数を表す。ただし、 $0 \leq m+n \leq$   
 19を満たす。) ;  $-(CH_2)_n-C(O)O-(CH_2)_m-$  (m及びnは、同  
 一又は異なって、0~19の整数を表す。ただし、 $0 \leq m+n \leq 19$ を満  
 す。) ;  $-CH_2-C(O)O-(CH_2)_2-O-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$   
 15  $C(O)O-(CH_2)_2-O-CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-C(O)O-$   
 $(CH_2)_2-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-C(O)O-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH$   
 $_3)-C(O)O-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-C(O)O-$ 等が挙げられる。

また、Qは、ベンゼン環を含んでもよい。この場合の具体例としては、o  
 $-$ 、m $-$ 、p- $C_6H_4-$ 、o $-$ 、m $-$ 、p- $C_6H_4-CH_2-$ 、o $-$ 、m $-$ 、p  
 20  $-C_6H_4-O-$ 、o $-$ 、m $-$ 、p- $C_6H_4-O-CH_2-$ 、o $-$ 、m $-$ 、p- $C_6$   
 $H_4-O-CH(CH_3)-$ 、o $-$ 、m $-$ 、p- $C_6H_4-O-C(CH_3)_2-$  ; o  
 $-$ 、m $-$ 、p- $C_6H_4-(CH_2)_n-$  (nは、0~14の整数を表す。) ; o $-$ 、  
 m $-$ 、p- $C_6H_4-O-(CH_2)_n-$  (nは、0~14の整数を表す。) ; o  
 $-$ 、m $-$ 、p- $CH_2-C_6H_4-$ 、o $-$ 、m $-$ 、p- $CH_2-C_6H_4-CH_2-$ 、  
 25 o $-$ 、m $-$ 、p- $CH_2-C_6H_4-O-$ 、o $-$ 、m $-$ 、p- $CH_2-C_6H_4-O-$   
 $CH_2-$ 、o $-$ 、m $-$ 、p- $CH_2-C_6H_4-O-CH(CH_3)-$  ; o $-$ 、m $-$ 、  
 p- $CH_2-C_6H_4-O-C(CH_3)_2-$  ; o $-$ 、m $-$ 、p- $CH_2-C_6H_4-$   
 $(CH_2)_n-$  (nは、0~13の整数を表す。) ; o $-$ 、m $-$ 、p- $CH_2-C_6$   
 $H_4-O-(CH_2)_n-$  (nは、0~13の整数を表す。) ; o $-$ 、m $-$ 、p-

$C_6H_4-C(O)O-$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-CH_2-C_6H_4-C(O)O-$ ； $o-$ 、 $m-$ 、 $p-C(O)-C_6H_4-C(O)O-(CH_2)_n-$  ( $n$ は、0～12の整数を表す。)等が挙げられる。

末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通り。

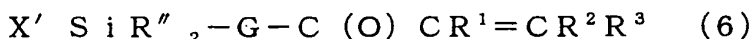
- 5 ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トルイレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トルイレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

- 15 よりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

#### <重合体 (I) の末端官能基の導入④>

上記④の方法について説明する。

- 20 ④少なくとも一つの分子鎖末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (I) に、一般式 (6) で表わされるケイ素化合物を反応させる方法。

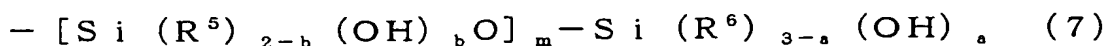


- (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、上述したものと同一である。 $R''$ は、炭素数1～14の炭化水素基又は炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基を表し、複数の $R''$ は同じでも異なってもよい。 $X'$ は加水分解性基を表す。 $G$ は、炭素数1～4のアルキレンオキシド基を表す。)
- 25

以下に、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (I) [以下、単に重合体 (I I) ともいう] について説明する。

重合体 (I I) のシラノール基は、限定はされないが、一般式 (7) で示され

るものが例示される。



(式中、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{Si}-$

- 5 ( $\text{R}'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $\text{R}'$ は同一であつてもよく、異なつていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^5$ または $\text{R}^6$ が2個以上存在するとき、それらは同一であつてもよく、異なつていてもよい。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)

限定はされないが、一般式(7)において $m=0$ であるシラノール基が好ましい。

$\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ の具体例としては、限定はされないが、次のようなものが挙げられる。

- 15  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$

- 20 ( $n$ は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

重合体(II)のシラノール基としては、さらに具体的には、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 基が好ましい。

以下に少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(II)の製造法について説明するが、ここに示される方法に限定されるものではない。

- 25 シラノール含有重合体の適当な合成法については、Advances in Inorganic Chemistry vol. 42, p. 142 (1995)のP. D. Lickissの論文を参照できる。

基本的には、重合体(II)は、限定はされないが、ビニル系モノマーの重合を行い、これになんらかの方法でアルケニル基を末端に導入し、加水分解性基と

ヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行い、続いてこの加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造される。

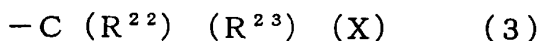
この工程について詳細に説明する。

#### アルケニル基導入

- 5 末端にアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は、上述したアルケニル基を有する開始剤を用いる方法の他に、以下の(A)～(C)において具体的に例示して説明するがこれらに限定されるものではない。

(A) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法。

- 10 (B) ハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、このハロゲンをアルケニル基含有官能基に置換する方法。このハロゲン基としては、限定はされないが、一般式(3)で示されるものが好ましい。

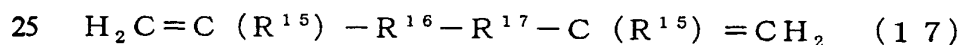


- (式中、 $R^{22}$ および $R^{23}$ はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。)
- 15

(C) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法。

- 上記合成法(A)の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(A-a)～(A-b)の方法などを
- 20 挙げることができる。

(A-a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式(17)等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。



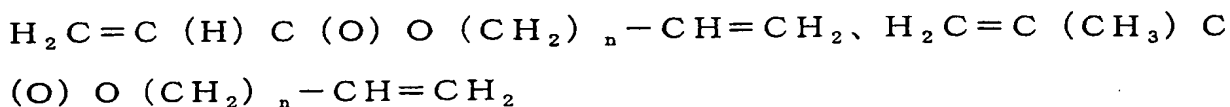
(式中、 $R^{15}$ は上述したものと同様である。 $R^{16}$ は $-C(O)O-$ (エステル基)、または $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表す。 $R^{17}$ は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 $R^{16}$ がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 $R^{16}$ がフェ



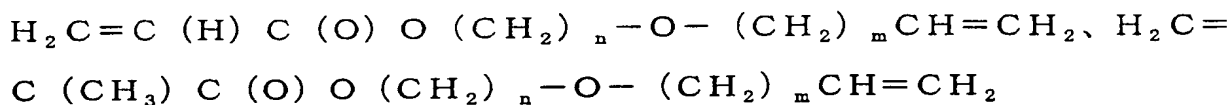
ニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

上記一般式(17)における $R^{17}$ としては、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；*o*-, *m*-, *p*-フェニレン基；ベンジル基等のアラルキレン基； $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ や $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

上記一般式(17)の化合物の中でも、入手が容易であるという点から下記のもの好ましい。



10 上記の各式において、 $n$ は0~20の整数を表す。



上記の各式において、 $n$ は1~20の整数、 $m$ は0~20の整数を表す。

*o*-, *m*-, *p*-ジビニルベンゼン、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

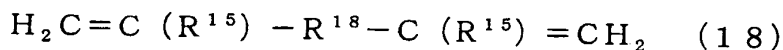
上記の各式において、 $\text{C}_6\text{H}_4$ はフェニレン基を表す。

なお、上記重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に制限はないが、リビングラジカル重合にお

いて、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

- (A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を過剰量反応させる方法。

このような化合物としては特に限定されないが、一般式(18)に示される化合物等が挙げられる。



- (式中、 $\text{R}^{15}$ は上述したものと同様である。 $\text{R}^{18}$ は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。)

上記一般式(18)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンが好ましい。

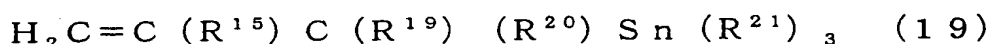
- 上記合成法(A)の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入することによる、アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、分子当たりに導入されるアルケニル基の制御がより容易である点から(A-b)の方法が好ましい。

- 上記合成法(B)における重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラジカル重合法が好ましい。この重合体のハロゲンをアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(B-a)~(B-d)の方法などを挙げることができる。

- (B-a) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体にアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を作用させてハロゲンを置換する方法。

このような有機金属化合物としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネシウム、有機錫、有機ケイ素、有機亜鉛、有機銅等が挙げられる。特に一般式(3)のハロゲンと選択的に反応し、カルボニル基との反応性が低いという点で、有機錫、有機銅化合物が好ましい。

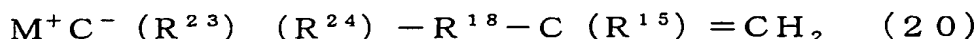
アルケニル基を有する有機錫化合物としては、特に制限はないが、下記一般式(19)で示される化合物が好ましい。



(式中、 $\text{R}^{15}$ は上述したものと同様である。 $\text{R}^{19}$ および $\text{R}^{20}$ は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、または炭素数7～10のアラルキル基を表し、これらは互いに同じであっても異なってもよい。 $\text{R}^{21}$ は、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。)

上記一般式(19)の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル錫、アリルトリ(n-オクチル)錫、アリルトリ(シクロヘキシル)錫等が例示される。アルケニル基を有する有機銅化合物としては、ジビニル銅リチウム、ジアリル銅リチウム、ジイソプロペニル銅リチウム等が例示される。

(B-b) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(20)等で表されるアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{18}$ は上述したものと同様である。 $\text{R}^{23}$ および $\text{R}^{24}$ は、ともにカルバニオン $\text{C}^-$ を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基若しくはフェニル基を表す。 $\text{R}^{23}$ および $\text{R}^{24}$ の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (ケト基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (アミド基)、 $-\text{COSR}$ (チオエステル基)、 $-\text{CN}$ (ニトリル基)、 $-\text{NO}_2$ (ニトロ基)等が挙げられる。置換基 $\text{R}$ は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。 $\text{R}^{23}$ および $\text{R}^{24}$ としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ が特に好ましい。 $\text{M}^+$ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表す。)

アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが、また、4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイ

オン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等が具体例として挙げられる。

上記一般式(20)のカルバニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。

一般式(20)のカルバニオンの前駆化合物としては以下のような化合物が例示できる。

$H_2C=CH-CH(CO_2CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CO_2CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(CO_2CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CO_2CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-CH(C(O)CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C(O)CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-CH(CN)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CN)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(CN)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CN)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nNO_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2NO_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH_2NO_2$ 、 $H_2C=CH-CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(C$

$\text{C}_6\text{H}_5$ ) ( $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ )、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}$   
( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ( $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ )

上記式中、 $n$ は1～10の整数を表す。

上記化合物からプロトンを引き抜き一般式(20)のカルバニオンとするため  
5 には各種の塩基性化合物が使用される。これらの塩基性化合物としては以下のよ  
うな化合物が例示できる。

ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、  
カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエ  
トキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム  
10 -*tert*-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、  
炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリ  
ウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチ  
ルリチウム等の水素化物；*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リ  
チウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；  
15 アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアル  
キルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミ  
ン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等

塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、  
好ましくは1～1.2当量である。

上記のカルバニオンとして4級アンモニウム塩も使用できる。この場合、カル  
ボン酸化合物のアルカリ金属塩であるものを調製し、これに4級アンモニウムハ  
ライドを作用させることによって得られる。4級アンモニウムハライドとしては、  
テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリ  
メチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライ  
ド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。  
25

上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例  
えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒド  
ロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル  
系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、

メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

上記の前駆体に塩基性化合物を作用させることにより一般式(20)で表されるカルバニオンが調製され、重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)のハロゲン末端を有するビニル系重合体と反応させることにより、目的とするアルケニル基を末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

(B-c) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンとし、しかる後に、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

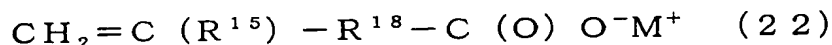
金属単体としては、生成するエノレートアニオンが他のエステル基を攻撃したり転移するような副反応を起こしにくいという点で亜鉛が特に好ましい。アルケニル基を有する求電子化合物としては各種のものを使用することができる。例えば、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等である。これらのうち、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物を用いると、主鎖に炭素以外の原子が導入されず、ビニル系重合体の耐候性が失われないので好ましい。

(B-d) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(21)等で表されるアルケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式(22)等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基

含有置換基に置換する方法。



式中、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{18}$ および $\text{M}^+$ は上述したものと同様である。



5 式中、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{18}$ および $\text{M}^+$ は上述したものと同様である。

一般式(21)および(22)で表されるオキシアニオンの前駆化合物としては以下のような化合物：

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  ( $n$ は、2～20の整数を表す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 等のアルコール性水酸基含有化合物； $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 等のフェノール性水酸基含有化合物； $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$  ( $n$ は、2～20の整数を表す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$  ( $m$ 及び $n$ は、同一又は異なって、0～19の整数を表す。)、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$  ( $n$ は、0～13の整数を表す。)等のカルボキシル基含有化合物；  
 等が挙げられる。

上記の化合物からプロトンを引き抜き上記一般式(21)あるいは(22)のアニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用され、その具体例としては、前述の一般式(20)のカルバニオンを調製する際に用いられる塩基性化合物が

すべて好適に使用される。また、反応溶媒についてもカルバニオンを調製する際に用いられるものがすべて好適に使用される。

- 上記合成法（B）の中では、高い比率でアルケニル基を導入することができることから、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、
- 5 遷移金属錯体を触媒として用いる原子移動ラジカル重合法によって得られた重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式（3）で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを（B-d）の方法により変換することによりアルケニル基を導入する方法が好ましい。（B-d）の方法の中では一般22等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させる方法がより好ましい。
- 10

- 有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する原子移動ラジカル重合法を用いることを特徴とするビニル系重合体の製造法において、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端
- 15 が重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式（3）の構造を有するビニル系重合体を得ることができる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。
- 20 アルケニル基を有する開始剤としては、既に述べたものを好適に使用することができる。

- この重合体のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによっても、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。
- 25 末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これら化合物の具体例としては下記の化合物を例示できる。

エチレングリコール、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、



- 2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジフェノール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジヒドロキシ-p-キシレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール等のポリオール；および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩；

- エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジアミノ-p-キシレン等のポリアミン；および上記ポリアミン化合物のアルカリ金属塩；

シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘプタンジカルボン酸、1, 8-

オクタンジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、  
5 1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸；および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩；

1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチルエーテル、p-キシレン- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、等のポリチオール；および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩；  
15

硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム。

上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、その具体例としては、既に例示したものが挙げられる。

20 上記合成法 (C) の水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる (C-a) ~ (C-d) の方法などを挙げることができる。

25 なお、上記の水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、既に述べた方法により得ることができる。

(C-a) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基を作用させた後に、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

(C-b) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体とアリルイソシアネ

ート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物とを反応させる方法。

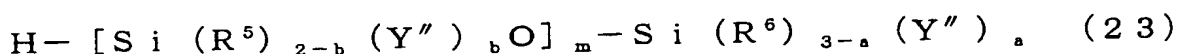
(C-c) ピリジン等の塩基存在下、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を(メタ)アクリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化物と反応させる方法。

- 5 (C-d) 酸触媒の存在下、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体とアクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸とを反応させる方法。

### ヒドロシリル化反応

- 10 上記のように製造されたアルケニル基を末端に有する重合体に対し、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行うことにより、重合体末端にヒドロシリル基を導入することができる。

加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物としては、限定はされないが、下記一般式(23)で示される化合物が挙げられる。



- 15 (式中、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{Si}-$ ( $\text{R}'$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の $\text{R}'$ は同一であつてもよく、異なつていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^5$ または $\text{R}^6$ が2個以上存在するとき、それらは同一であつてもよく、異なつてい
- 20 てもよい。 $\text{Y}''$ は水酸基以外の加水分解性基を示す。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)

この内、 $m=0$ のものが好ましい。

- 25  $\text{Y}''$ としては、限定はされないが、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基、ハロゲン基、水素等が挙げられる。この内では、ハロゲン基が好ましい。

このようなケイ素化合物の更なる具体例としては、ジアルキルクロロシラン、特にクロロジメチルシランが好ましい。

加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物をアルケニル基を末端

に有する重合体に対し反応させる量は特に限定されない。ヒドロシリル基を一つだけ有する化合物を用いる場合は、アルケニル基に対し等量で構わないが、ヒドロシリル基を複数有する化合物を用いる場合は、ヒドロシリル化反応によりカップリングしてしまう可能性があるため、過剰量用いるのが好ましい。

- 5 ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

- ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ  
10 ( *t*-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ ( *t*-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス ( *t*-ブチルペルオキシ) イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイル  
15 ペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ ( *t*-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ジ ( *t*-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。
- 20 また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 等が挙げられる。  
25 これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 $10^{-8}$ molより少ないと硬化が十分に進行しない。

またヒドロシリル化触媒は高価であるので  $10^{-1} \text{mol}$  以上用いないのが好ましい。

- ヒドロシリル化反応は無溶媒でおこなってもよいし、溶媒を用いておこなうことも可能である。溶媒としては、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等の一般的な有機溶媒を用いることができるが、アミン系やホスフィン系等の遷移金属への配位性を持つものは、遷移金属触媒を用いる場合に触媒活性を低下させる可能性があるので好ましくない。

ヒドロシリル化反応の反応温度は特に限定されないが、通常は  $0 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは  $40 \sim 120^\circ\text{C}$  で行われる。

10

#### <加水分解反応>

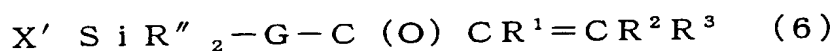
上記のようにして製造された重合体の末端の、加水分解性基を有するシリル基の加水分解反応により、シラノール基を有する重合体を得ることができる。

- 加水分解性基が水素である場合には、限定はされないが、公知の方法を用いて行えばよく、例えば、Pd/C 触媒存在下、緩衝溶液とともに反応させる (J. Org. Chem., 31, 885 (1966)), あるいは、白金触媒下、緩衝溶液と反応させる方法等を用いることが出来る。

- 加水分解性基がハロゲン基、特に塩素である場合には、限定はされないが、加水分解は一般に  $0 \sim 60^\circ\text{C}$  において、好ましくは、発生する塩酸を中和するために使用される重炭酸ナトリウムのような塩基の存在下で行われる。

#### 一般式 (1) で表される基の導入

- 本発明の少なくとも一つの末端に一般式 (1) で表される基を有するビニル系重合体は、上記のように製造された少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (I I) と、一般式 (6) で表わされるケイ素化合物、を反応させることにより製造することができる。



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、上述したものと同一である。 $\text{R}''$  は、炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化炭化水素基を表し、複数の  $\text{R}''$  は同じでも異なってもよい。 $\text{X}'$  は加水分解性基を表す。 $\text{G}$  は、炭素数 1 ~ 4 の

アルキレンオキシド基を表す。)

一般式(6)において、限定はされないが、Gは $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ および $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ から成る群より選択される式により表されるものが好ましい。

- 5 この反応において、X' は重合体(I I)のシラノール基と縮合してシロキサン(即ち、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ )結合を形成することができ、また加水分解して $\text{SiOH}$ 基を形成することができる基である。そして一般式(6)で表される化合物又はその加水分解物は、重合体(I I)の $\text{SiOH}$ との縮合反応によりシロキサン結合を形成する。X' 基は重合体(I I)を製造するために使用された加水分解性基とヒドロシル基を併せ持つケイ素化合物に関して前述した加水分解性基より選択されるものであり、X' は塩素であることが好ましい。

- この反応は典型的に有機溶媒溶液(例えば、テトラヒドロフラン(THF)、ジエチルエーテル、クロロホルム、トルエン、ヘキサン、またはそれらの混合物)の中で行われる。この縮合のため用いられる反応温度は個々のX基に依存する。何故ならばある種のX基は室温で容易に反応するが、他の種のものは反応を完結するために高い温度をあるいは縮合触媒をさえ必要とするからである。その要求される特定の組み合わせは当業者の知識の範囲内にあり、型どおりの実験により最適の組み合わせを容易に決定することができる。X' は塩素であることが好ましく、かつその後の反応は副生物として生じる塩酸を中和するために一般に酸受容体、例えば、ピリジン、トリエチルアミンおよびジブチルアミンの存在で行われる。この実施態様において、反応温度は好ましくは $0\sim 100^\circ\text{C}$ である。

#### <<硬化性組成物の説明>>

以下に本発明の第二である硬化性組成物について説明する。

- 25 本発明の末端に少なくとも一つの一般式(1)で表わされる基を有する重合体(I)は硬化性組成物になりうる。これらの硬化性組成物は熱、可視光または紫外線への露出等により硬化される。一般式(1)で表される基が桂皮酸系基の場合、無触媒でも光照射等により二量化反応を起こすことができるので、触媒の添加は必須ではないが、触媒としては、例えば光重合開始剤や熱重合開始剤が好ましい。

また、必要に応じて増感剤等の助触媒を使用してもよい。一般式(1)で表される基が共役ジエン系基の場合も、無触媒でも加熱等により架橋反応を起こすことができるので同様である。

#### <光重合開始剤>

- 5 本発明の硬化性組成物に用いられる光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-ブromoアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-  
10 ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントール、3,9-ジクロロキサントール、3-クロロ-8-ノニルキサントール、ベンゾイル、ベンゾ  
15 インメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントール等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロ  
20 ロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

- また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650~1500nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-19  
25 4619号公報等の開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

光重合開始剤は、所望の硬化速度を得るのに十分な量で使用する。使用量が少なすぎると、望ましい以上の長い硬化を要する。光開始剤の使用量が多すぎると、

硬化性組成物の物理的および機械的性質が劣化する。好適量は、限定はされないが、本発明の重合体 (I) 100重量部あたりで光開始剤0.25~0.5部である。

- 本発明の硬化性組成物において、光重合開始剤は例えば紫外線により反応して、
- 5 重合体 (I) の架橋反応を引き起こすラジカルを生成する。例えば、紫外線及び光重合開始剤により生成したラジカル同士が反応して、架橋が形成される。

#### <熱重合開始剤>

本発明に用いられる熱重合開始剤としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸酸、及びレドックス開始剤が含まれる。

- 10 適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 33)、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (VAZO 50)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 52)、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (VAZO 64)、2, 2'-アゾビ
- 15 ス-2-メチルブチロニトリル (VAZO 67)、1, 1'-アゾビス (1-シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全てDuPont Chemicalから入手可能)、2, 2'-アゾビス (2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2, 2'-アゾビス (メチルイソブチレート) (V-601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。
- 20 適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobelから入手可能)、ジ (2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレ
- 25 ート (Lupersol 11) (Elf Atochemから入手可能)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (Trigonox 21-C50) (Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、



過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

適切なレドックス（酸化還元）開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

- 10 好ましい熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群から選ばれる。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス（メチルイソブチレート）、*t*-ブチルパーオキシピバレート、及びジ（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

- 15 本発明に用いられる熱重合開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされないが、典型的には、本発明の少なくとも一つの末端に一般式（1）で表わされる基を有する重合体及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01～5重量部、より好ましくは約0.025～2重量部である。

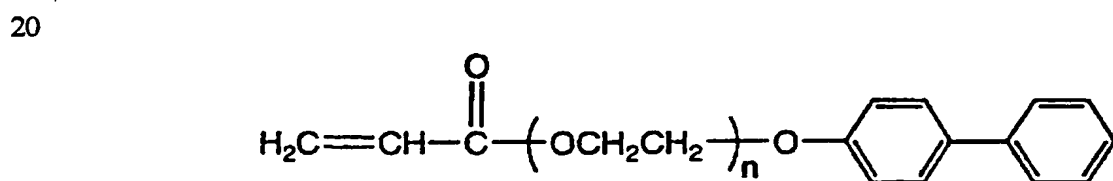
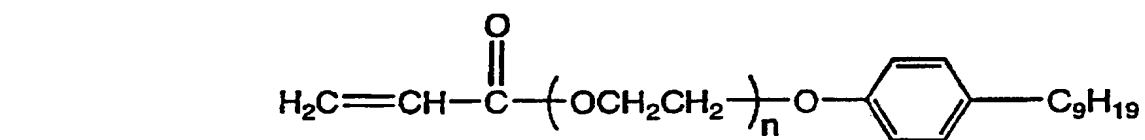
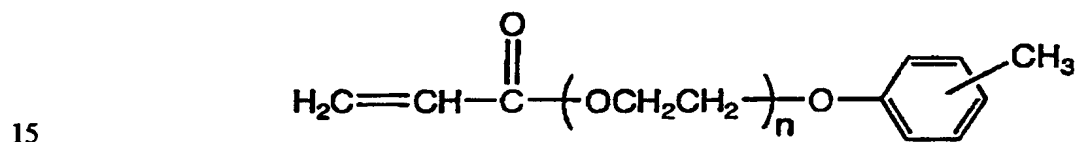
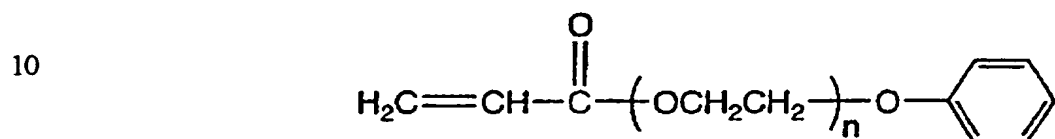
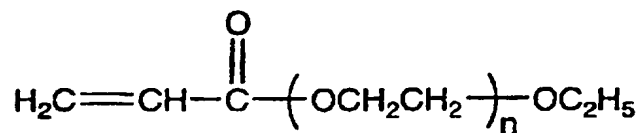
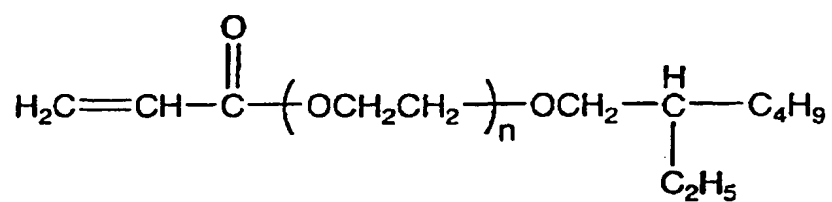
<モノマー／オリゴマー>

- 20 本発明の硬化性組成物は、基本的に上記成分を主成分とし、残存モノマーによる臭気問題の解消のために他の重合性モノマーを含有しないことが好ましいが、その目的に応じて、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、  
25 一般式（I）で表される基、（メタ）アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体中の官能基と類似する（メタ）アクリル基を持つもの

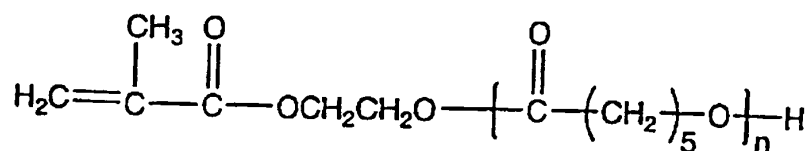
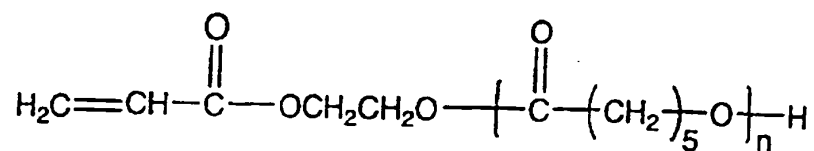
が好ましい。アニオン重合性の基としては、一般式 (I) で表される基、(メタ) アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、一般式 (1) で表わされる基やアクリル官能性基を持つものが好ましい。

- 5 上記のモノマーの具体例としては、(メタ) アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ) アクリレート系モノマーとしては、(メタ) アクリル酸 n-ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、
- 10 (メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げることができる。

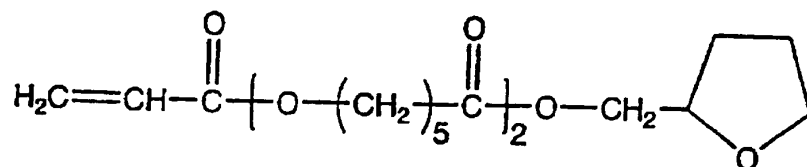
また、以下に示す化合物も好ましいものである。



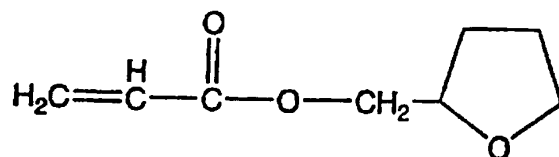
5



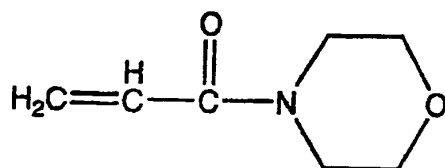
10



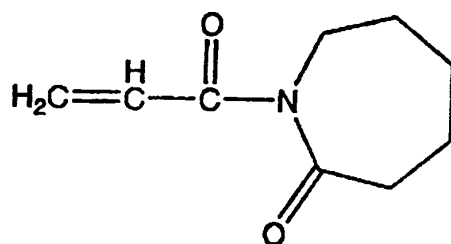
15

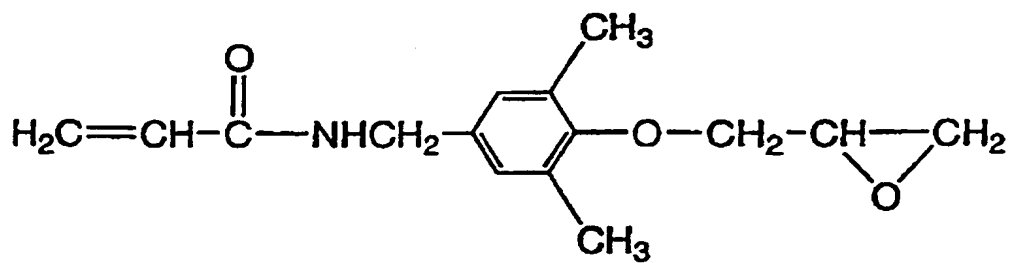
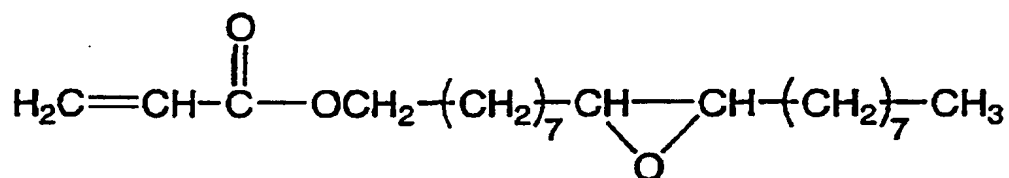
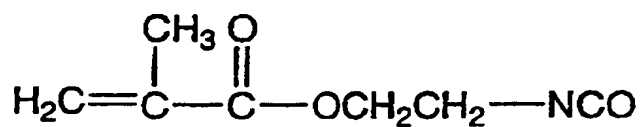
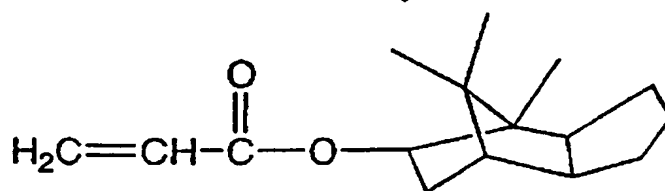
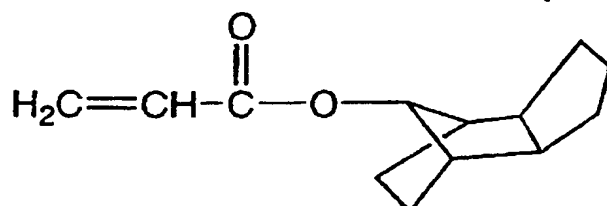
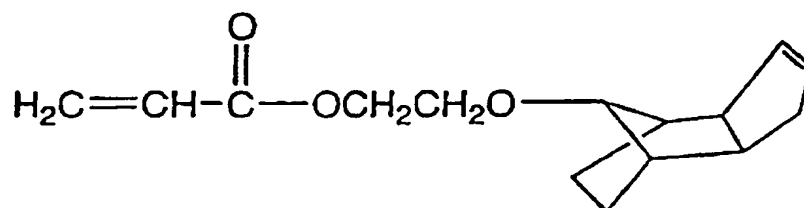


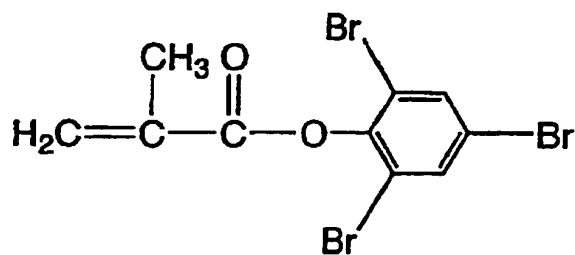
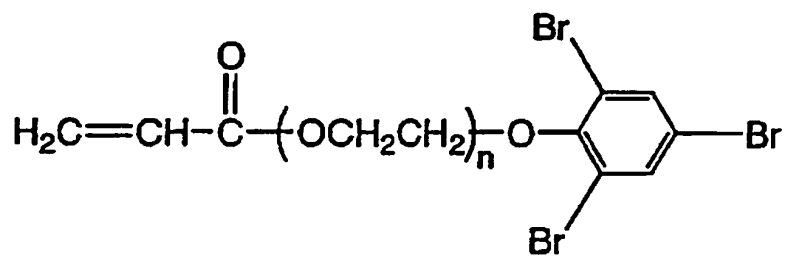
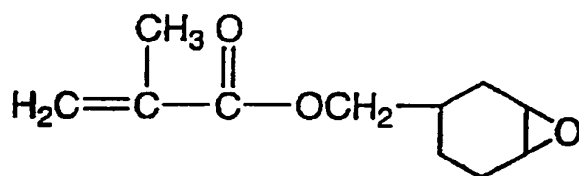
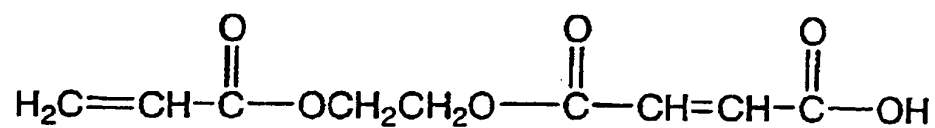
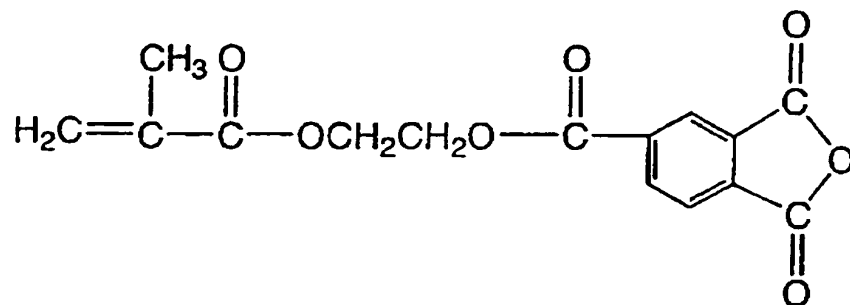
20

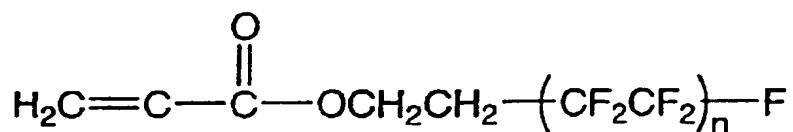


25

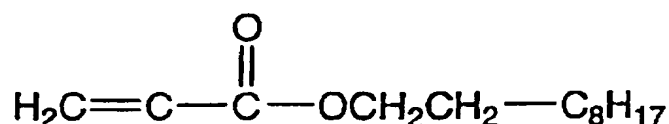








5



10 スチレン系モノマーとしてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノール  
15 Fポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート 2-（2-アクリロイルオキシ-1, 1-ジメチル）-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1, 3-ジオキサン、テ  
20 トラブロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4, 4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ  
25 アクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカー

- ポネートジオール、水酸基末端水添ポリイソブレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等)と有機イソシアネート(トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等)から得られたウレタン樹脂を水酸基含有(メタ)アクリレート{ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等}を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して(メタ)アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

更に、添加するモノマーやオリゴマーとしては、特表平10-508642号公報で開示されている3-アリアルアクリル酸類も好ましい。

これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により適切なものが選択される。

- また、アクリル官能性基を有するモノマー及び/又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

#### <添加物>

- 硬化性組成物の性質を変えるために、追加の成分を添加することができる。硬化性組成物の機械的強度は、強化充填剤の添加によりさらに増強される。強化充填剤としては、例えばシリカやカーボンブラックなどが好ましい。また、クレイおよび炭酸カルシウムなどの増量充填剤；顔料；染料；増粘剤などを添加することもできる。

#### <硬化>

- 本発明の硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、光硬化させる場合には、その光重合開始剤の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

本発明による官能化した硬化性組成物の架橋に必要な紫外線の照射量は多くの



可変因子に応じて変化し、従って最適量は実験により決定すべきである。UV光の波長、有機ポリマー上の光活性官能基の量および種類、光開始剤の量および種類およびまた反応器のデザインなどの因子はいずれも、官能化したポリマーの架橋に必要な紫外線の照射量に影響する。

- 5 本発明の硬化性組成物を熱硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する熱開始剤、上記重合体（I）及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常50℃～150℃の範囲内が好ましく、70℃～130℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分～10時間の範囲内である。

10 <用途>

本発明による硬化性組成物は上記のように硬化することにより表面コーティング材料、接着剤またはシーラントとして適している。

- このようなコーティングはその基体に防水特性を与える。コーティングしうる代表的な基体としては、金属、例えば、アルミニウム、スチール、鉄および真鍮、  
15 石工材、例えば、コンクリート、大理石および石、セルロース系材料、例えば、紙、綿、ファイバーボード、厚紙、木材、織物または不織布、およびプラスチック、例えば、ポリカーボネートを挙げることができる。

- 本発明の硬化性組成物の硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従つて、本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

25 発明を実施するための最良の形態

以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用

いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

(製造例1) Br基末端ポリ(アクリル酸ブチル)の合成例

- 5 還流管および攪拌機付きの10Lのセパラブルフラスコに、CuBr (28.0 g、0.20 mol) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (559 mL) を加え、オイルバス中70℃で40分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル (1.00 kg)、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル (117 g、0.325 mol)、ペンタメチルジエチレントリアミン (1.7 mL、1.41 g、8.1 mmol) (これ以降トリアミンと表す) を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル (4.00 kg) を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン (8.5 mL、7.06 g、0.041 mol) を追加した。

- 15 反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりBr基末端重合体(重合体[1])を得た。重合体[1]の数平均分子量は19500、分子量分布は1.17であった。

(実施例1) 末端に桂皮酸エステル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)の合成例

- 製造例1で得られた重合体[1] (10 g)、桂皮酸カリウム (0.38 g、2.1 mmol)、ジメチルアセトアミド (10 mL) を50 mL反応容器に仕込んだ。窒素気流下、70℃で3時間加熱攪拌した。減圧加熱下で揮発分を除去した後、トルエンで希釈して活性アルミナカラムに通した。トルエンを減圧留去することにより末端に桂皮酸エステル基( $-\text{OC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ )を有するポリ(アクリル酸ブチル)(重合体[2])を得た。重合体[2]の数平均分子量は20500、分子量分布は1.19であった。重合体1分子当たり  
25 に導入された平均の桂皮酸エステル基の数を $^1\text{H}$  NMR分析により求めたところ、1.8個であった。

(実施例2) 末端に共役ジエン基を有するポリ(アクリル酸ブチル)の合成例

製造例 1 で得られた重合体 [1] (10 g)、ソルビン酸カリウム (0.31 g、2.1 mmol)、ジメチルアセトアミド (10 mL) を 100 mL 反応容器に仕込んだ。窒素気流下、室温で 24 時間攪拌し、更に 70°C で 2 時間加熱攪拌した。反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムに通した後、水洗した。有機層を減圧濃縮することによりソルビン酸由来の構造である共役ジエン基 ( $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ) を末端に有するポリ (アクリル酸ブチル) (重合体 [3]) を得た。重合体 [3] の数平均分子量は 20600、分子量分布は 1.20 であった。重合体 1 分子あたりに導入された平均の共役ジエン基の数を  $^1\text{H}$  NMR 分析により求めたところ、2.1 個であった。

10

#### (実施例 3) 硬化物の作成例 1

実施例 1 で得られた重合体 [2] 100 部、有機過酸化物パーヘキサ 3M (1, 1-ジ- (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン; 日本油脂 (株) 製) 2 部をよく混合し、反応容器に流し込み、減圧脱泡した。窒素雰囲気下、150°C で 5 分間加熱することによりゴム弾性を有する硬化物を得た。

15

硬化物中の未硬化部分をトルエンで抽出し、抽出前後の硬化物の重量変化により硬化物のゲル分率を求めたところ、75% であった。

#### 20 (実施例 4) 硬化物の作成例 2

実施例 2 で得られた重合体 [3] 100 部、有機過酸化物パーヘキサ 3M (1, 1-ジ- (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン; 日本油脂 (株) 製) 2 部をよく混合し、反応容器に流し込み、減圧脱泡した。窒素雰囲気下、150°C で 15 分間加熱することによりゴム弾性を有する硬化物を得た。

25

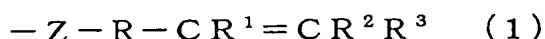
硬化物中の未硬化部分をトルエンで抽出し、抽出前後の硬化物の重量変化により硬化物のゲル分率を求めたところ、95% であった。

本発明の末端に一般式（１）で表される基を有するビニル系重合体は、末端に高い比率で反応性官能基が導入されているので、熱／光硬化が可能で、コーティング剤等に好適に使用しうる。また、この硬化物は、重合体の主鎖がビニル系重合体であるため耐候性が高く、官能基が末端に導入されているためゴム弾性など

5 の特性を発現できる。

## 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式 (1)



- 5 {式中、Zは、酸素原子、硫黄原子、NR' 基 (R' は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基である) 又は、炭素数 1～20 の 2 価の有機基を表す。Rは、カルボニル基、直接結合、又は、炭素数 1～20 の 2 価の有機基を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1～20 の 1 価の有機基を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数 1～20 の 1 価の有機基を表す。}
- 10 で表される基を、1 分子あたり少なくとも 1 個、分子鎖末端に有することを特徴とするビニル系重合体。

2. 一般式 (1) 中の有機基は、炭素原子、水素原子、及び 0～2 個の酸素原子から構成されるものである請求項 1 記載の重合体。

15

3. 一般式 (1) 中の有機基は、炭化水素基である請求項 2 記載の重合体。

4. 一般式 (1) 中の R<sup>3</sup>は、置換又は無置換のアリール基である請求項 1、2 又は 3 記載の重合体。

20

5. 一般式 (1) 中の R<sup>3</sup>は、置換又は無置換のビニル基である請求項 1、2 又は 3 記載の重合体。

6. 一般式 (1) は、一般式 (1')



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1～20 の 1 価の有機基を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数 1～20 の 1 価の有機基を表す。) で表されるものである請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の重合体。

7. 一般式 (1) 又は (1') 中の  $R^1$  及び  $R^2$  は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の重合体。

8. 主鎖が (メタ) アクリル系重合体である請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の重合体。

9. 主鎖がアクリル酸エステル系重合体である請求項 8 記載の重合体。

10. 主鎖がスチレン系重合体である請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の重合体。

11. 主鎖が、リビングラジカル重合により製造されたものである請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の重合体。

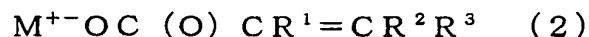
12. 主鎖が、原子移動ラジカル重合により製造されたものである請求項 11 記載の重合体。

13. 原子移動ラジカル重合において触媒とする金属錯体が、銅、ニッケル、ルテニウム又は鉄の錯体である請求項 12 記載の重合体。

14. 金属錯体は、銅の錯体である請求項 13 記載の重合体。

15. 主鎖が、連鎖移動剤を用いた重合により製造されたものである請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の重合体。

16. 分子鎖末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体の末端ハロゲン基を、一般式 (2)



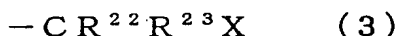
{式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の 1 価

の有機基を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数1～20の1価の有機基を表す。M<sup>+</sup>は、アルカリ金属又は4級アンモニウムイオンを表す。}

で示される化合物で置換することにより製造される請求項1～15のいずれか一項に記載の重合体。

5

17. 分子鎖末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体のハロゲン含有末端は、一般式(3)

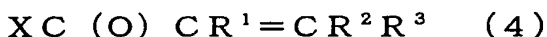


(式中、R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合してい

10 た基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

で表されるものである請求項16記載の重合体。

18. 分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式(4)



15 {式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数1～20の1価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又は水酸基を表す。}

で示される化合物との反応を行って製造される請求項1～15のいずれか一項に記載の重合体。

20

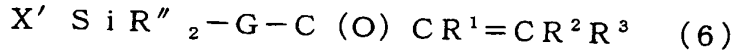
19. 分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させた後、未反応の残存イソシアネート基と、一般式(5)



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20の1価  
25 の有機基を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数1～20の1価の有機基を表す。Qは、炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

で示される化合物との反応を行って製造される請求項1～15のいずれか一項に記載の重合体。

20. 少なくとも一つの分子鎖末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (I I) に、一般式 (6) で表わされるケイ素化合物を反応させることにより製造される請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の重合体。

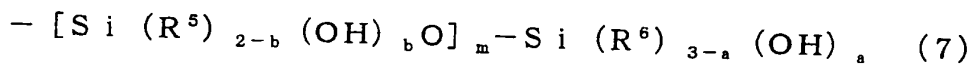


- 5 (式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基を表す。 $R^3$  は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基を表す。 $R''$  は、炭素数 1 ~ 14 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化炭化水素基を表し、複数の  $R''$  は同じでも異なってもよい。 $X'$  は加水分解性基を表す。 $G$  は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレンオキシド基を表す。)

10

21. 一般式 (6) 中の  $G$  は、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  又は  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$  である請求項 20 記載の重合体。

22. ビニル系重合体 (I I) のシラノール基は、一般式 (7) で示されるものである請求項 20 又は 21 記載の重合体。



- (式中、 $R^5$  および  $R^6$  は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、若しくは炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、又は  $(R')_3\text{Si}-$  ( $R'$  は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の  $R'$  は同一であってもよく、異なっているもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^5$  または  $R^6$  が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。 $a$  は 0、1、2 又は 3 を示し、 $b$  は 0、1 又は 2 を示す。 $m$  は 0 ~ 19 の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$  であることを満足するものとする。)

25

23. 一般式 (7) 中の  $m$  は 0 である請求項 22 記載の重合体。

24. ビニル系重合体 (I I) は、末端に少なくとも一つのアルケニル基を有するビニル系重合体と、ケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシル基



を併せ持つケイ素化合物とのヒドロシリル化反応を行い、続いてケイ素原子に結合した加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造されるものである請求項 20～23 のいずれか一項に記載の重合体。

- 5    25.    ケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物は、クロロジメチルシランである請求項 24 記載の重合体。

26.    請求項 1～25 のいずれか一項に記載の重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物。

10

27.    更に光重合開始剤を含有し、光及び電子線の照射により硬化しうる請求項 26 記載の硬化性組成物。

- 15    28.    更に熱重合開始剤を含有し、加熱により硬化しうる請求項 26 記載の硬化性組成物。

29.    更に、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーを含有する請求項 26～28 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

- 20    30.    ラジカル重合性の基は、アクリル官能性基である請求項 29 記載の硬化性組成物。

31.    アクリル官能性基を有するモノマー及び／又はオリゴマーは、数平均分子量が 2000 以下のものである請求項 30 記載の硬化性組成物。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/00, C08F299/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/00-8/46, C08F299/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 789036, A2 (Kaneka Corporation), 13 August, 1997 (13.08.97), page 7, lines 8 to 33; page 15, lines 27 to 29 & JP, 9-272714, A	1-3,6-18, 26-28
X	JP, 1-11102, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 13 January, 1989 (13.01.89), Claims, Claim 1 (Family: none)	1-3,7-10,26-28
X	JP, 1-247403, A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 03 October, 1989 (03.10.89), Claims, Claim 1 (Family: none)	1-3,7-10,26-28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 05 January, 1999 (05.01.99)	Date of mailing of the international search report 18 January, 2000 (18.01.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/00、C08F299/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/00-8/46、C08F299/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 789036, A2 (Kaneka Corporation), 13.08.1997 (13.08.97), 第7頁第8行-第33行, 第15頁第27行-第29行 & JP, 9-272714, A	1-3, 6-18, 26-28
X	JP, 1-11102, A (鐘淵化学工業株式会社), 13.1月. 1989 (13.01.89), 特許請求の範囲請求項1 (ファミリーなし)	1-3, 7-10, 26-28
X	JP, 1-247403, A (日本触媒化学工業株式会社), 3.10月. 1989 (03.10.89), 特許請求の範囲請求項1 (ファミリーなし)	1-3, 7-10, 26-28

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.01.00

国際調査報告の発送日

18.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6827

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**